金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA

片层石墨尺寸对片层石墨/Al 复合材料的强度和热导率的影响

刘晓云[1,2]　王文广[2]　王　东[2]　肖伯律[2]　倪丁瑞[2]　陈礼清[1]　马宗义[2]

1 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室　沈阳　110819

2 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室　沈阳　110016

摘要　采用粉末冶金法制备了名义尺寸为 150、300、500 μm 的片层石墨(graphite flakes, G_f)增强铝基(50%G_f/Al，体积分数)复合材料，得到密度均接近理论密度的致密复合材料坯锭。片层石墨与铝合金基体结合紧密，界面处无裂纹、孔洞等缺陷。片层石墨的$(001)_{Gf}$ 基面与复合材料坯锭的圆周方向(坯锭的 xy 平面)基本平行。但受粉末冶金工艺的影响，较小片层石墨的 $(001)_{Gf}$ 基面与坯锭的 xy 平面略有偏差。随着片层石墨的尺寸增大，偏差逐渐减少。复合材料的强度随着片层石墨尺寸增加逐渐降低。150 μm 片层石墨复合材料的弯曲强度为 82 MPa，当片层石墨尺寸增至 500 μm 时，强度降低至 39 MPa。片层石墨强度较低，裂纹容易沿片层石墨的层间扩展，随着片层石墨尺寸增大，这一现象更加明显，容易在断口中观察到片层石墨剥离的现象。复合材料 xy 平面的热导率随片层石墨尺寸增大而增加，最高可达 604 W/(m·K)，与尺寸较小的片层石墨相比提高 63%。300、500 μm 片层石墨复合材料的界面换热系数略低于理论值，但 150 μm 片层石墨复合材料的界面换热系数明显小于理论值。除了片层石墨的尺寸，其形状、分布和内部缺陷等对复合材料的热导率也有一定的影响。

关键词　片层石墨，铝基复合材料，热导率，力学性能

中图分类号 TG 146. 2　　　　文章编号　0412-1961(2017)00-0000-00

Effect of Graphite Flake Size on the Strength and Thermal Conductivity of Graphite Flakes/Al composites

LIU Xiaoyun [1,2], WANG Wenguang [2], WANG dong [2], XIAO Bolv [2], NI Dingrui [2], CHEN Liqing [1], MA Zongyi [2]

1 State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: MA Zongyi, professor, Tel: (024)83978908, Email: zyma@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China（*Nos.U1508216 and 51271051)*

Manuscript received 2017-01-13，in revised form 2017-03-27

ABSTRACT Graphite flakes reinforced Al matrix composites (G_f/Al) with low density, good machining property and high thermal conductivity are considered an excellent heat sink materials used in electronic industry. When the composites are manufactured by liquid method such as liquid infiltration, it is easy to achieve a high thermal conductivity composite. However, the Al_4C_3 phase would be formed in the composite, which will decrease the corrosion properties of the composites. The powder metallurgy technique could avoid the formation of the Al_4C_3

资助项目　国家自然科学基金项目 Nos. U1508216 和 51271051
收稿日期　2017-01-13 **定稿日期**　2017-03-27
作者简介　刘晓云，女，1980 年生，讲师，硕士
通讯作者　马宗义，zyma@imr.ac.cn，主要从事搅拌摩擦焊和金属基复合材料的研究。
DOI 10.11900/0412.1961.2017.00015

phase. In this work, three seized graphite flakes (150, 300, 500 μm) were used to investigate the effect of the graphite flake size on the strength and thermal conductivity of G_f/Al alloy composites. The 50%G_f/Al alloy (volume fraction) composites were fabricated by the powder metallurgy technique. The density of all the three G_f/Al alloy composites were similar to the theoretical density. The graphite flakes had a well bonding with Al alloy matrix without cracks and pores. The $(001)_{Gf}$ basal plane of the graphite flakes were almost parallel to the circular plane (xy plane) of the composites ingot. However, for the small graphite flakes, their $(001)_{Gf}$ basal plane was not well parallel to the *xy* plane of the composite ingot due to the powder metallurgy process. For the large graphite flakes, they exhibited a good orientation in the *xy* plane of the composite ingot. The strength of the G_f/Al alloy composites decreased with the increase of the graphite flake size. For the 150 μm graphite flake, the bending strength of the G_f/Al alloy composite was 82 MPa. However, for the 500 μm graphite flake, the bending strength of the composite decreased to 39 MPa. Due to the low strength between the layers of the graphite flake, the cracks were prone to expand in the graphite flake. As the size of the graphite flake increased, this phenomenon became more obviously. It is easy to observe that the graphite flakes peeled off on the fracture surfaces. When the size of the graphite flake increased from 150 μm to 500 μm, the thermal conductivity increased by 63%. The highest thermal conductivity was 604 W/(m·K). The interfacial thermal conductance (h_c) of the composites were calculated by the Maxwell-Garnett type effective medium approximation model. The h_c of 300 and 500 μm graphite flake G_f/Al alloy composites were slightly lower than the theoretical value (calculated by the acoustic mismatch model). However, the h_c of the 150 μm graphite flake G_f/Al alloy composite was lower than that of the theoretical value. Besides the size of the graphite flakes, the shape, distribution and defect of the graphite flakes also influenced the thermal conductivity of the composites.

KEY WORDS graphite flake, aluminum matrix composite, thermal conductivity, mechanical property

随着电子设备的迅速发展，电子元器件的功率越来越大，如何实现有效散热，从而提高电子元件的性能和稳定性，变得极为重要[1,2]。受工况所限，电子及半导体工业通常采用被动散热的方式，即采用散热基板和热沉等器件通过热传导将热量传输到外界。因此，散热基板和热沉等热管理材料需具备较高的导热率及与衬底相匹配的热膨胀系数，才能保证散热基板和热沉等材料的热稳定性，避免由于热量输出不足导致的器件失效。

金属基复合材料是由金属基体与增强体通过设计、复合而成的新材料，兼具增强相高导热、低密度、低热膨胀性能等特性以及金属基体(如 Al 和 Cu 等)高强度、良好的塑性等特点的复合材料，被广泛用作热管理材料[3]。早期的热管理材料采用 Cu/W、Cu/Mo 等，材料的密度较高，热导率为 200 W/(m·K)左右，被称为第一代热管理材料[4]。随着电子设备轻量化的要求不断提高，第一代热管理材料很难满足使用要求，出现了以 SiC/Al 和 Si/Al 为代表的第二代热管理材料[5]，热导率与 Cu/W、Cu/Mo 等材料基本相同，但密度仅为其 1/3。近年来电子器件的集成度越来越高，功率密度越来越大，对热管理材料热导率的要求也越来越高。出现了气相沉积金刚石膜、金刚石/Al、金刚石/Cu、片层石墨/Al (G_f/Al)等为代表的第三代热管理材料[6~8]，热导率在 400 W/(m·K)以上。

在各类热管理复合材料的增强相中，六方晶系的片层石墨(graphite flakes, G_f)是碳的同素异形体，片层平面由 $(001)_{Gf}$ 基面组成， 沿其$(001)_{Gf}$基面方向的热导率可达 1000 W/(m·K)以上，密度仅为 2.2 g/cm3[9]，并且石墨较软，制备的 G_f/Al 复合材料机械加工性能良好，没有金刚石增强金属复合材料机械加工难的问题，成为目前研究的热点。片层石墨在$(001)_{Gf}$基面的热导率最高，因而在制备复合材料时，希望片层石墨尽量沿某一方向排列，使制备的复合材料在该方向具有更加优良的热导率，这与材料的制备方法密切相关。

G_f/Al 复合材料主要的制备方法有液相法和粉末冶金法[10,11]。液相法制备 G_f/Al 复合材料时，片层石墨的$(001)_{Gf}$基面容易平行于坯锭的 xy 平面。然而，由于 G_f/Al 复合材料采用的片层石墨一般尺寸较大，液相法制备时 Al 液很难浸入到石墨片的缝隙中，制备的材料致密度较差，降低了复合材料的热导率和力学性能[12,13]。Prieto 等[12]和 Yang 等[13]分别采用 SiC 和 Si 颗粒作为添加剂加入片层石墨之间作为骨架将片层石墨间隔开，制备出密度较高的复合材料。但由于 SiC 和 Si 本身的热导率较低，细小的颗粒加入会增加大量

界面，增加界面热阻，因此制备的复合材料热导率较低。增强相(片层石墨+SiC 或 Si)的体积分数分别为 89%和 67%时，复合材料的热导率仅为 526 和 390 W/(m·K)。同时，液相法制备 G_f/Al 复合材料时，由于 Al 液的温度较高，容易导致石墨与 Al 反应生成 Al_4C_3。该化合物除了降低材料的热导率外，还会显著降低材料的耐蚀性[14]。虽然最近的报道表明，在挤压铸造制备 G_f/Al 复合材料时，严格控制挤压压力、预热温度和冷却速率可以避免 Al_4C_3 的产生，但对工艺的要求较为苛刻[10]。

粉末冶金法的制备温度较低，可以有效避免 Al_4C_3 的生成。此外，由于制备过程中粉末与片层石墨经预先混合，片层石墨之间很容易被铝合金粉末隔开，有助于提高材料的致密度。但在早期研究中为了提高材料的热导率，多采用纯 Al 作为基体，并且热压温度相对较低，导致材料的实际密度与理论值有较大差距[15]，因而相对液相法制备的材料，其热导率较低。需要指出，现有的研究大多集中在石墨含量对材料性能的影响，片层石墨尺寸这一影响复合材料热导率的关键因素未见报道。

本工作拟采用粉末冶金法制备不同片层石墨尺寸 G_f/Al 复合材料，为了降低材料的热压温度需求，选用热导率较好的 6061 铝合金作为基体，希望在较低的温度下得到致密的复合材料。研究片层石墨尺寸对复合材料热导率和力学性能的影响规律以及微观组织的变化规律。

1 实验方法

采用名义尺寸分别为 150、300 和 500 μm 的片层石墨作为增强相，采用 50 μm 的 6061 铝合金(Al-1.0%Mg-0.6%Si-0.2%Cu，质量分数)粉末作为基体。采用粉末冶金法制备不同片层石墨尺寸的 G_f/Al 复合材料，片层石墨的体积分数均为 50%。将 6061 铝合金粉末和片层石墨粉末混合，按体积比 2:1 加入酒精，用搅拌器搅拌 2 h，烘干后装入直径 80 mm 的钢制模具。复合材料坯锭采用真空热压法制备，复合材料和模具在 620 ^{o}C 保温 1 h 后热压，压力 50 MPa，真空度 5×10^{-2} Pa，最终制得的坯锭尺寸为直径 80 mm、厚 50 mm。其中，坯锭高度方向定义为坯锭的 z 方向，坯锭直径所在的平面定义为坯锭的 xy 平面。

为了测量复合材料 *xy* 平面的热导率，从复合材料坯锭中切割直径 12.7 mm、厚 3 mm 的圆片，其中 3 mm 厚度方向为坯锭的直径方向。，采用 NETZSCH LFA467 型号激光导热仪测量热扩散系数。采用 NETZSCH STA 499 C 型热分析仪测量复合材料的比热容，差示扫描量热仪(DSC)样品尺寸为直径 4 mm、厚 1 mm。采用 Archimedes 原理测量复合材料的密度，每个试样测量 3 次，数据的误差小于±2%。材料的热导率由材料的热扩散系数、比热容、密度相乘计算得到。

采用 D/max 2500PC 型号 X 射线衍射仪(XRD)对片层石墨进行分析，工作电压 50 kV，电流 250 mA。采用 Quanta 600 和 Supra 55 扫描电镜(SEM)以及 Tecnai F20 透射电镜(TEM)观察微观组织，采用能谱(EDS)分析复合材料中第二相的成分。TEM 样品砂纸研磨后，采用离子减薄制备。弯曲强度采用 SHIMADZU AG-100KNG 型试验机测量，试样为 4 mm×4 mm×30 mm 的长方体，测量复合材料坯锭 *xy* 方向的弯曲强度，弯曲试样的断口采用 Supra 55 型 SEM 分析。

2 实验结果

图 1 为不同尺寸片层石墨的 SEM 照片。可知片层石墨的尺寸基本与名义尺寸相同，片层石墨虽然长度和宽度方向的尺寸略有差异，但差异不大。同种尺寸的片层石墨之间差异较小，基本都在同一尺寸范围内分布。部分片层石墨在边角处略有破损，但表面比较光滑，没有明显缺陷。片层石墨的厚度为 20~30 μm，同一片层石墨的厚度比较均匀。图 1d 为 500 μm 石墨侧面的 SEM 照片。可知该片层石墨的厚度约为 20 μm。不同尺寸的片层石墨厚度基本一致，因此只给出了典型的 500 μm 石墨侧视图。

图 2 为片层石墨的 XRD 谱。片层石墨呈 hcp 结构，XRD 谱中只有 2 个衍射峰，分别对应 hcp 结构石墨的(002)和(004)晶面，表明片层石墨具有很强的择优取向，其它的衍射峰并没有在 XRD 谱中显现出来。不同尺寸片层石墨的 XRD 谱没有明显差异，除石墨(002)和(004)方向的 2 个衍射峰外，均未发现其余的衍射峰，与文献[10,15]报道相同。

图 3a 为 150 μm 片层石墨 G_f/Al 复合材料的 SEM 照片，图中的 z 方向为坯锭的 z 方向。图中黑色部分为片层石墨，灰色的部分为铝合金基体。可知，片层石墨基本沿水平方向分布，大部分片层石墨的厚度为 20~30 μm，与图 1d 相似。由于片层石墨的高径比较小，并且片层石墨和铝合金粉末混合是采用湿混的方

法，混合好的粉末在装入模具后以及后续的干燥过程中，片层石墨倾向于呈水平分布。因此，热压后得到的复合材料坯锭中，大部分的片层石墨呈水平分布。但粉末混合和后续的装粉过程中不可避免地会受其它片层石墨或铝合金粉末的影响，仍有部分片层石墨的$(001)_{Gf}$基面不平行于坯锭的 xy 平面。因此，在图 3a 中会出现部分片层石墨在样品的高度方向尺寸较大的情况。随着片层石墨尺寸增加，其高径比进一步减小，片层石墨的$(001)_{Gf}$基面更易于平行坯锭的 xy 平面，如图 3b、c 所示。复合材料中片层石墨保持完整，没有明显的断裂、破碎的现象。这表明，湿法混合片层石墨和铝合金粉末以及后续的真空热压过程对片层石墨没有明显的损伤，这有助于提高复合材料的热导率和力学性能。另外，片层石墨尺寸增大时，在材料热压过程中受周围铝合金基体的影响，会有部分片层石墨发生弯曲。而金相观察为坯锭的高度方向的切面，弯曲的片层石墨在该切面上会体现为厚度增加。因此图 3b、c 中部片层石墨的厚度明显大于 20~30 μm。

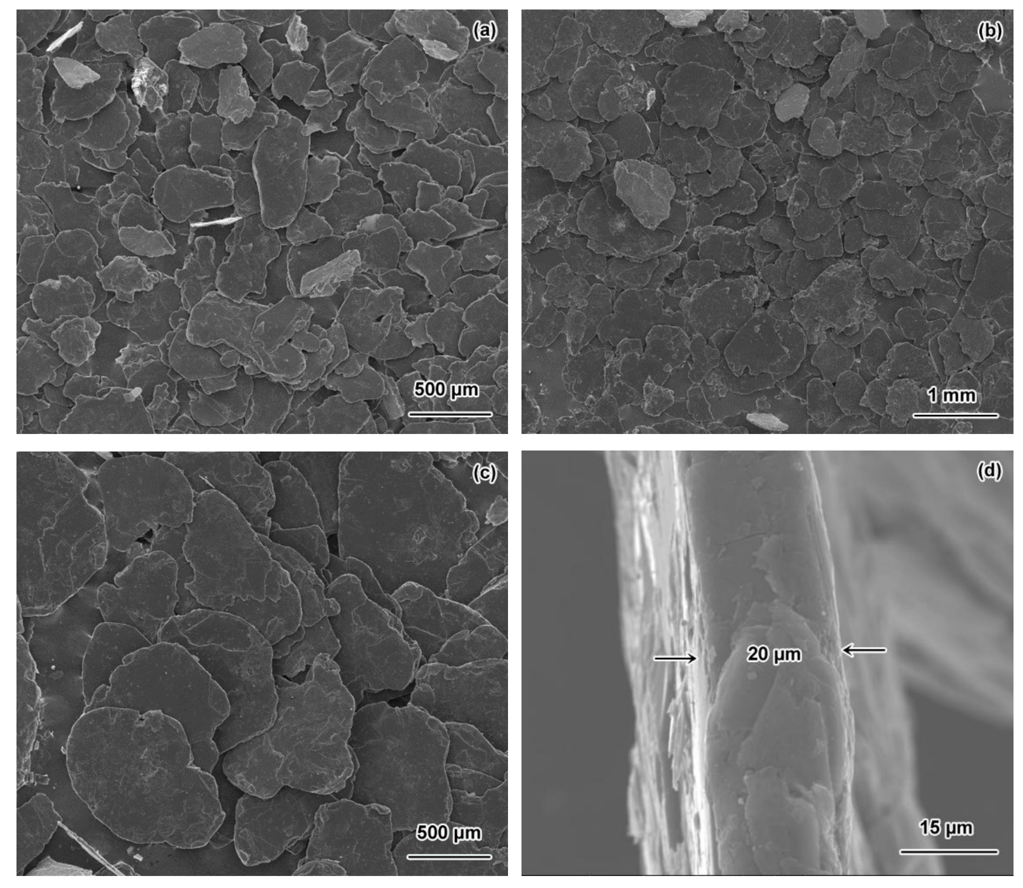


图 1 不同尺寸片层石墨的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of different-sized graphite flakes

(a) 150 μm (b) 300 μm (c) 500 μm (d) side of the 500 μm graphite flakes

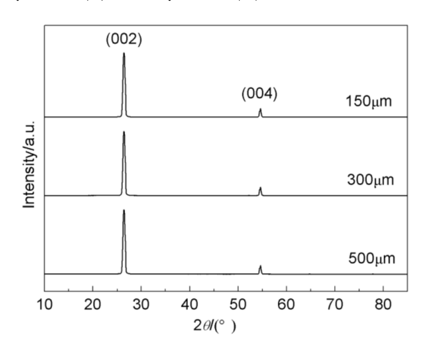


图 2 不同尺寸片层石墨的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of different-sized graphite flakes

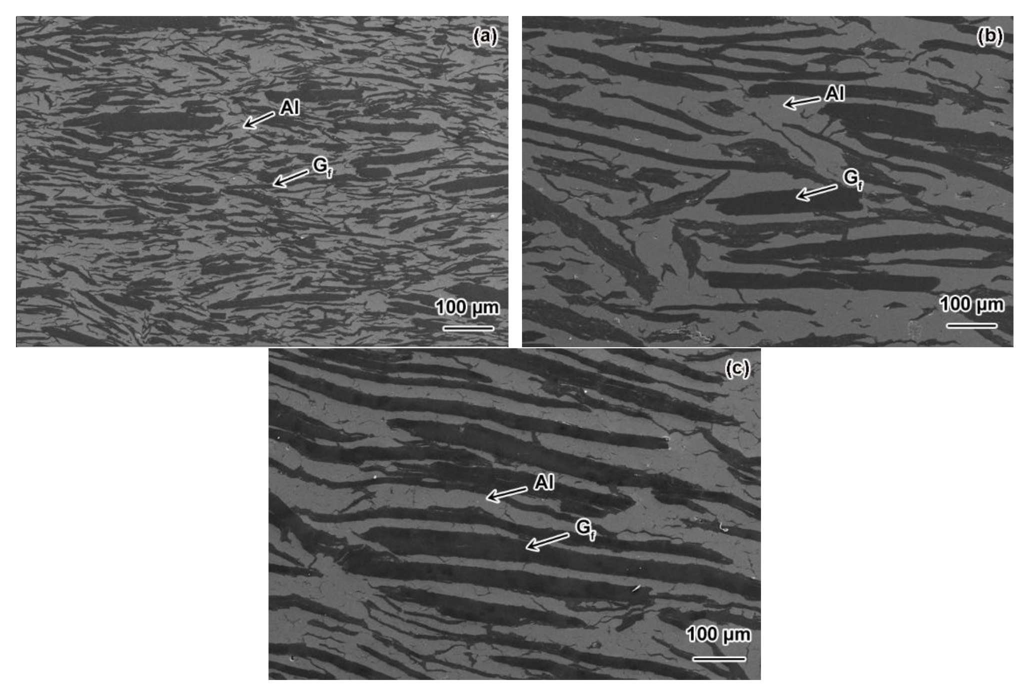


图 3 不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of different-sized graphite flake G_f/Al composites

(a) 150 μm (b) 300 μm (c) 500 μm

图 4a 为 150 μm 片层石墨复合材料的 SEM 放大照片。可知，在复合材料中存在一些白色的第二相，如图中箭头所示。EDS 结果表明，这些白色的第二相颗粒为富 Fe 相。在铝合金粉末的生产过程中不可避免地会引入部分 Fe 元素，在铝合金粉末制备过程中 Fe 元素会与 Al 基体中的合金元素反应，生成富 Fe 相[16]。由于富 Fe 相基本是在铝合金粉末中形成的，后续的真空热压过程并不影响富 Fe 相的分布。因此，大部分的富 Fe 相都集中在铝合金基体中，且与片层石墨的尺寸无关，如图 4b、c 所示。另外，如图 4a 中箭头所示，在部分石墨片层中有灰色的条带，片层石墨的尺寸越大，这种现象越明显(图 4b、c)。EDS 结果表明，灰色的条带为铝合金基体。铝合金基体为 6061 铝合金，而真空热压的温度为 620 ^{o}C，高于 6061 铝合金固相线温度，部分铝合金基体发生熔化。同时，部分片层石墨层之间有缝隙，或者片层石墨层表面有损伤，Al 液在压力作用下会渗入到这些缝隙中，从而形成铝合金条带。

图 4 中的插图为片层石墨和铝合金基体界面的放大图。与文献[11,17]报道相似，片层石墨与铝合金基体结合紧密，界面处无裂纹、孔洞等缺陷，并且没有明显的 Al_4C_3 相产生。在不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料的界面上均发现了细小的灰色第二相，呈不连续分布，如箭头所示。EDS 结果表明，该第二相为富 Mg、Si 相。铝合金的基体为 6061 铝合金，其中强化相为 Mg_2Si。本研究所采用的材料状态为退火态，在该状态下，Mg_2Si 相会从基体中析出并长大。而片层石墨和铝合金基体的界面处能量较高，Mg_2Si 相易在该处形核并长大，形成富 Mg、Si 的界面化合物。

为了进一步观察片层石墨和铝合金基体的界面，选择了典型的 500 μm 片层石墨复合材料，观察片层石墨和铝合金基体的界面。图 5a 为界面的 TEM 照片。可以看出，片层石墨与铝合金基体结合紧密，无开裂现象。另外，界面较干净，无 Al_4C_3 等化合物产生。真空热压温度较低，时间较短，片层石墨和铝合金基体的反应较难发生，这在 Kurita[11]和 Zhou 等[18]的论文中也有相似的报道。图 5b 为界面的 HRTEM 照片，片层石墨与铝合金基体的界面上无界面化合物产生，并且两者之间没有明显的晶体学取向关系，这是铝基复合材料中比较常见的现象[10,19]。

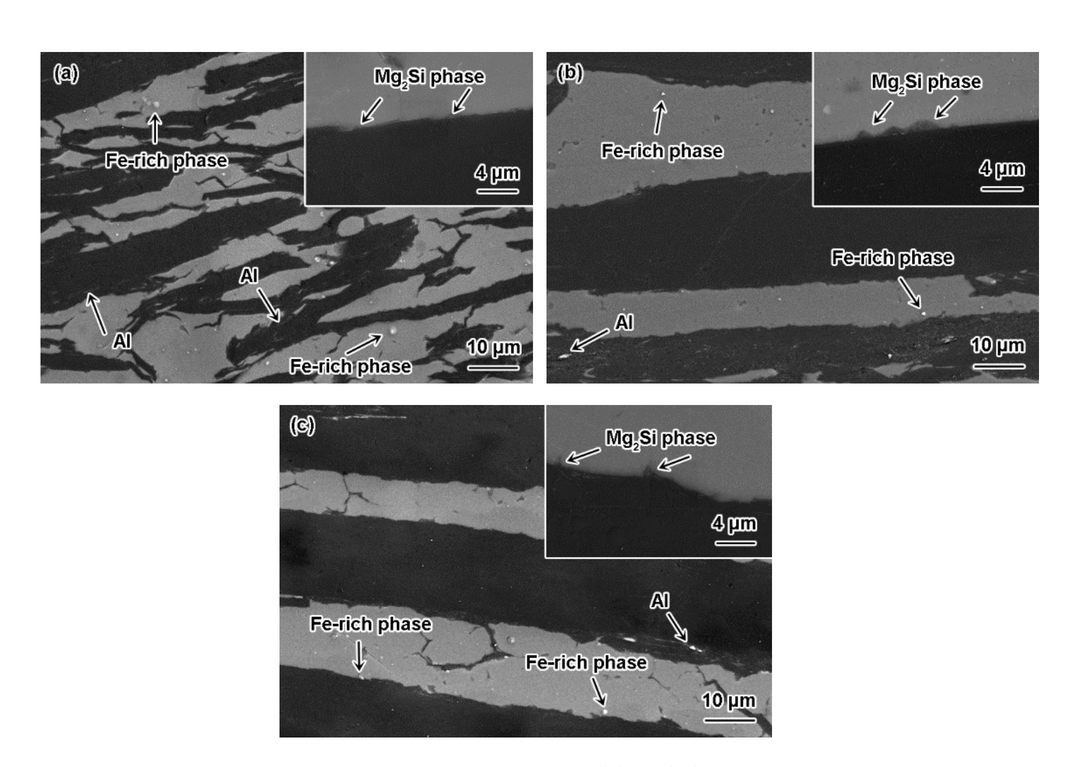


图 4 不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料放大的 SEM 照片

Fig.4 Magnified SEM images of different-sized graphite flake G_f/Al composites (Insets show the magnified image of G_f/Al interface)

(a) 150 μm (b) 300 μm (c) 500 μm

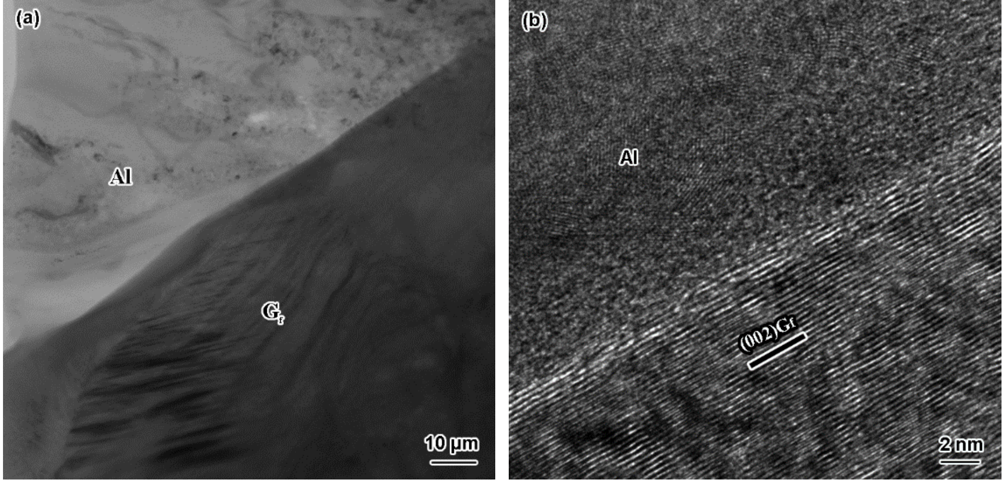


图 5 500 μm 片层石墨 G_f/Al 复合材料界面的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.5 TEM (a) and HRTEM (b) images of the interface between graphite flake and Al matrix in 500 μm graphite flake G_f/Al composites

不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料的热导率如表 1 所示。可知，随着片层石墨的尺寸增大，复合材料的热导率逐渐增加。150 μm 片层石墨尺寸较小，制备的复合材料热导率较低，仅为 370 W/(m·K)。当片层石墨尺寸增大至 500 μm 时，复合材料的热导率为 604 W/(m·K)，提高了 63%，远高于已报道的粉末冶金法制备相同含量的 G_f/Al 复合材料的热导率[11]，与液态法制备的复合材料的热导率接近[10]。

不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料的抗弯强度如表 1 所示。当片层石墨尺寸较小时(150 μm)，材料的抗弯强度为 82 MPa。随着片层石墨的尺寸逐渐增加，材料的抗弯强度逐渐降低。当采用 500 μm 片层石墨时，材料的抗弯强度仅为 39 MPa，几乎是 150 μm 片层石墨制备的复合材料的一半。

表 1 不同片层石墨尺寸 G_f/Al 复合材料的致密度和性能

Table 1 Relative density and properties of different-sized graphite flake G_f/Al composites

Graphite flake size μm	Relative density ($\rho_{experiment}/\rho_{theory}$) %	Bending strength MPa	Thermal conductivity ($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)
150	99.9	82	370
300	99.5	42	480
500	99.6	39	604

Note: $\rho_{experiment}$—experimental density, ρ_{theory}—theory density

G_f/Al 复合材料前期的研究主要集中在物理性能的变化和影响规律，对力学性能的报道较少。Xue 等[20]采用不同方法制备了 50%(体积分数，下同)G_f/Al 复合材料，片层石墨的尺寸为 500 μm。当采用真空热压法制备时，复合材料的强度为 35 MPa，与本工作结果相似；但当制备方法为浸渗法时，复合材料的强度仅为 28.4 MPa[10]。

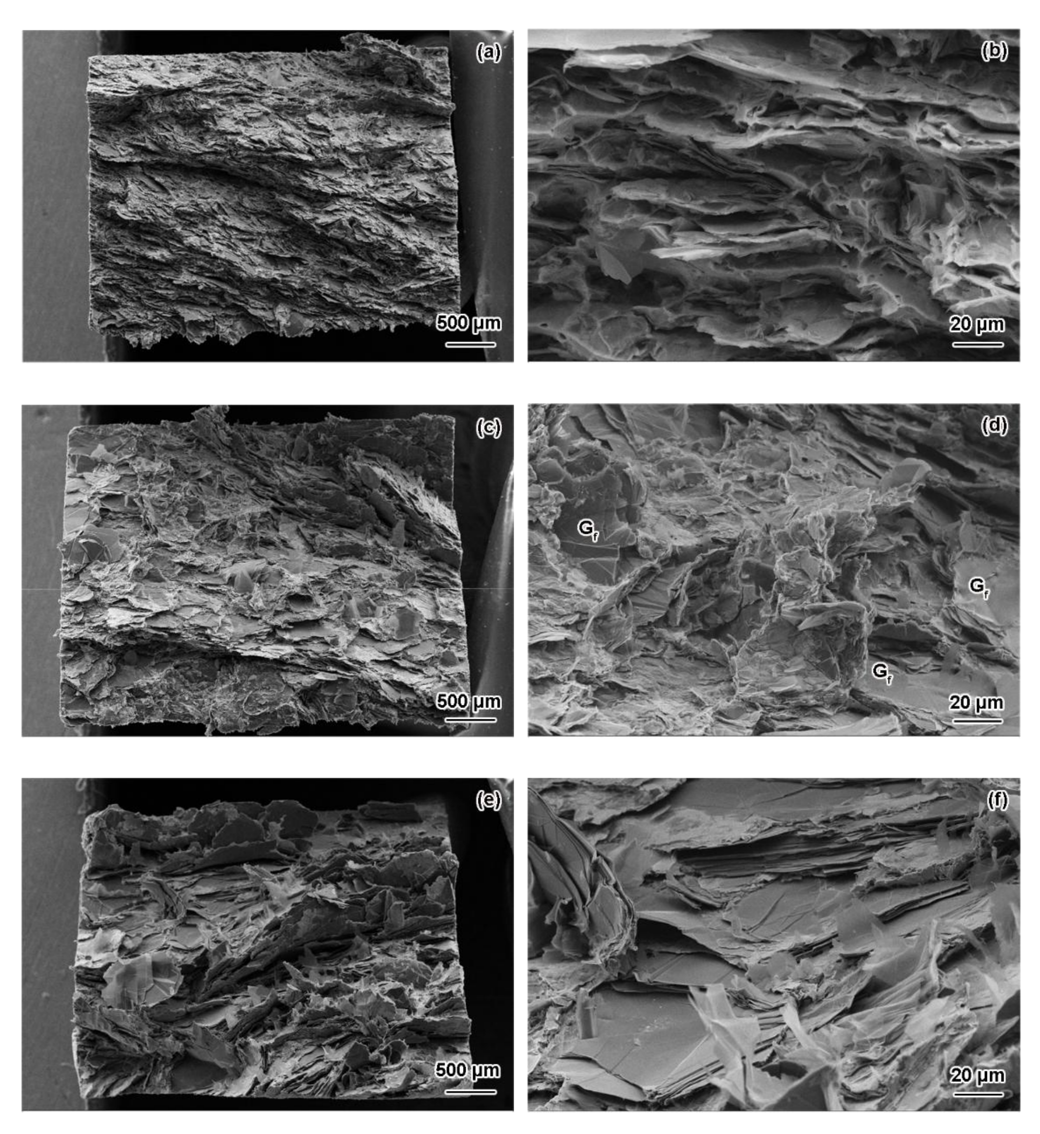


图 6 不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料断口的 SEM 照片

Fig.6 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified SEM image of different-sized graphite flake G_f/Al composites

(a, b) 150 μm (c, d) 300 μm (e, f) 500 μm

图 6 为不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料抗弯试样的断口形貌。150 μm 片层石墨 G_f/Al 复合材料断口

呈明显的分层断裂特征(图 6a)，表明复合材料中片层石墨(001)$_{Gf}$基面沿坯锭 xy 平面分布相对较好，这与复合材料的 SEM 照片相对应(图 3a)。将断口局部放大，如图 6b 所示，发现断口中片层石墨大多发生断裂，部分片层石墨出现明显的分层，进一步证明了片层石墨在材料弯曲过程中发生了断裂。当片层石墨尺寸增加至 300 μm 时，复合材料的断口形貌发生变化。片层石墨断裂的情况明显减少，断口中出现大量的片状石墨(图 6c)。图 6d 为断口的放大图，断口中较光滑的部分为片层石墨，表明在复合材料中较多的片层石墨之间发生了剥离。当片层石墨的尺寸进一步增加至 500 μm 时，断口中石墨剥离的现象更加明显(图 6e 和 f)，片层石墨剥离成为复合材料断裂的主要方式。

复合材料由片层石墨和铝合金组成，在复合材料中石墨和铝基体的结合较好，如图 5 所示。因此，在复合材料中几乎没有片层石墨和铝合金基体脱粘的现象产生。同时，复合材料的密度接近理论值，如表 1 所示。因此，材料的断口中没有明显的孔洞等缺陷，这是复合材料的强度优于已报道材料的原因之一。另外，复合材料中部分铝合金基体会进入到片层石墨的缝隙中(图 4)，对片层石墨的缺陷有填充作用，也会有助于提高材料的强度。在试样的弯曲过程中，由于铝合金的强度相对较高，而片层石墨的强度较低，裂纹优先在片层石墨上产生。片层石墨是由很多层的石墨组成，石墨层之间的结合较弱，裂纹更容易沿石墨片层间扩展。当片层石墨的尺寸较小时，裂纹在片层石墨中扩展的距离较短，石墨受基体的作用力强，并且片层石墨本身尺寸小，从断口中体现为片层石墨断裂，呈层状分布的特征，与文献报道[10]相似。当片层石墨的尺寸增大时，裂纹在石墨层间扩展的距离更长，并且片层石墨尺寸较大，石墨层间开裂的现象更容易观察到，在断口中体现为片层石墨层间剥离。片层石墨的尺寸越大，这种现象越明显。因此，在 500 μm 片层石墨 G_f/Al 复合材料中，断口的形貌主要为片层石墨的层间剥离。

3 分析讨论

热导率是 G_f/Al 复合材料的关键性能，片层石墨和铝合金基体本身的热导率是影响复合材料热导率的关键因素。早期的学者[15]提出，采用简单的混合定律预测复合材料的热导率，仅考虑增强相和基体合金热导率的影响，预测的材料热导率值与测量值差距较大。经研究发现，增强相与铝合金基体的界面会对材料中热量的传输起阻碍作用。两者之间的界面结合对复合材料的热导率影响至关重要[1,3]。因此 Sidhu[1]提出了界面换热系数 h_c 来评价材料的导热性能，并提出了不同的模型来描述复合材料的热导率。其中，MG-EMA 模型[21]被认为可以比较准确地描述增强相为椭球体的复合材料的热导率。

在本研究中，虽然片层石墨的形状有一定差异，但差别不大。因此，可将片层石墨(001)$_{Gf}$基面近似为圆形(半径为 $a_1=a_2$)。片层石墨可认为是扁平状的椭球体，其厚度方向(a_3)为椭球体的长度方向，(001)$_{Gf}$基面为椭球体的圆周，适用于 MG-EMA 模型。这样，复合材料的有效热导率可表达为[21]：

$$K^*=K_m\frac{2+f[(\beta_{11}(1-L_{11})(1+\langle\cos^2\theta\rangle)+\beta_{33}(1-L_{33})(1-\langle\cos^2\theta\rangle)]}{2-f[(\beta_{11}L_{11}(1+\langle\cos^2\theta\rangle)+\beta_{33}L_{33}(1-\langle\cos^2\theta\rangle)]} \tag{1}$$

式中，K^* 和 K_m 分别为复合材料和基体的热导率；f 为增强相的体积分数；L_{11} 和 L_{33} 为增强相的形状因子；$\langle\cos^2\theta\rangle$ 为取向函数，描述增强相在基体中的分布情况。假设增强相轴向方向与 xy 平面的夹角为 θ，在复合材料中，片层石墨的(001)$_{Gf}$基面可以近似认为平行坯锭的 xy 平面，因此 $\cos^2\theta=1$，式(1)可简化为：

$$K^*=K_m(1+\frac{f\beta_{11}}{1-f\beta_{11}L_{11}}) \tag{2}$$

其中，

$$L_{11}=L_{22}=\frac{p^2}{2(p^2-1)}-\frac{p}{2(1-p^2)^{3/2}}\cos^{-1}p \tag{3}$$

$$L_{33} = 1 - 2L_{11} \tag{4}$$

式中，$p = a_3 / a_1$ 为增强相的长径比，a_3 是椭球体的长度方向的半径，$a_1 = a_2$ 是椭球体圆周方向的半径。

$$\beta_{ii} = \frac{K_{ii}^c - K_m}{K_m + L_{ii}(K_{ii}^c - K_m)}, (i = 1, 2, 3) \tag{5}$$

$$K_{ii}^c = K_p / (1 + \gamma L_{ii} K_p / K_m), (i = 1, 2, 3) \tag{6}$$

式中，$\gamma = (1 + 2p)\alpha$，K_{ii}^c 为沿X_i'轴对称的椭球体复合材料晶胞的等效热导率，L_{ii}为增强相的形状因子，K_p 为片层石墨的热导率。这里，α是无量纲的，可以定义为：

$$\alpha = a_k / a_3 \tag{7}$$

式中，界面热属性是集中在零厚度界面上，可用 Kapitza 半径a_k来描述，即：

$$a_k = R_{Bd} K_m \tag{8}$$

$$h_c = 1/R_{Bd} \tag{9}$$

式中，R_{Bd} 和 h_c 分别为复合材料的界面热阻和界面换热系数。

片层石墨$(001)_{Gf}$基面可近似为圆形，因此 150、300、500 μm 片层石墨的 a_1 分别为 75、150、250 μm。a_3 为片层石墨厚度方向的一半，片层石墨的厚度为 20~30 μm 之间，因此 a_3 约为 12.5 μm。片层石墨沿$(001)_{Gf}$基面的热导率较高，为 1200 W/(m·K) [17]，6061 铝合金的热导率为 180 W/(m·K) [22]。经计算可知，3 种 G_f/Al 复合材料的 h_c 分别为 1.788×10^7、3.022×10^7 和 3.312×10^7 W/(m^2·K)。

MG-EMA模型中已去除石墨尺寸的影响，不同尺寸片层石墨计算得到的h_c应该一致。但仅500和300 μm石墨复合材料的h_c基本相同，150 μm石墨的h_c有所下降，说明有其它因素影响材料的热导率。MG-EMA模型计算时，假定片层石墨的$(001)_{Gf}$基面平行于坯锭的*xy*平面，但复合材料中片层石墨的$(001)_{Gf}$基面并未完全平行于坯锭的*xy*平面(图3)，其它文献也有相似的报道[23]。

另外，一般认为石墨的热传导方式为声子导热[24]，而在金属中声子导热的作用较差。因此两者之间的界面会对声子产生散射作用，从而产生界面热阻。如图4所示，片层石墨与铝合金基体的界面仅有少量的富Mg、Si相。由TEM结果可知，两者之间结合良好，无明显反应物。因此，由声子错配模型(AMM)可知[25,26]，复合材料的界面换热系数为：

$$h_c \approx \frac{1}{2}\rho_m c_m \frac{v_m^3}{v_r^2} \frac{\rho_m v_m \rho_r v_r}{(\rho_m v_m + \rho_r v_r)^2} \tag{10}$$

式中，ρ、c、v分别为密度、比热容和声子速度。相应的下标c、m、r分别指复合材料、基体合金和增强相，用于式(10)的参数如表2所示。由于没有6061铝合金的比热和声子速度，用纯Al的数据代替。经AMM模型的计算表明，50%G_f/Al复合材料的h_c为4.579×10^7 W/(m^2·K)。

表 2 AMM 模型的材料参数[24,25]

Table 2 Parameters of materials for AMM model [24,25]

Material	Density (kg·m^{-3})	Thermal Conductivity (W·m^{-1}·K^{-1})	Specific heat (J·kg^{-1}·K^{-1})	Phonon velocity (m·s^{-1})
Graphite	2200	1200	710	14800
Al	2700	180	895	3620

由以上结果可知，当片层石墨的尺寸为500和300 μm时，MG-EMA模型计算的界面换热系数略低于理论值(AMM模型结果)。当片层石墨的尺寸为150 μm时，其界面换热系数明显低于理论值。MG-EMA模型中已去除石墨尺寸、含量对材料热导率的影响，应该还有其它原因影响复合材料界面换热系数。首先，与研究[15]报道不同，本研究中制备的复合材料密度较高，接近理论密度，如表1所示。因此，在复合材料中没有明显的孔洞，尤其是片层石墨和铝合金基体之间的界面处没有明显的孔洞，材料的界面换热系数的差异应与材料的密度无关。其次，实际制备的复合材料中，石墨并非模型假设的圆形(图1)，给其计算带来一定误差；另外，复合材料中片层石墨的$(001)_{Gf}$基面也并非模型假设的完全平行坯锭的*xy*平面。尤其是片层石墨尺寸较小时，石墨的取向更容易受铝合金粉末和热压过程的影响，部分石墨的取向较差，而片层石墨仅在$(001)_{Gf}$基面方向上有较高的热导率。当片层石墨的$(001)_{Gf}$基面与坯锭的*xy*平面有所差异时，材料的热导率会有所下降，进而影响材料的界面换热系数。最后，由图4可知，部分片层石墨内部存在缺陷，热压过程中铝基体会进入到石墨片层中，对片层石墨的热传输有一定的阻碍作用，进而会影响材料的界面换热系数。因此，石墨的形状、分布和内部的缺陷等因素可能是导致MG-EMA模型计算的界面换热系数低于AMM模型计算理论值的主要原因。较小尺寸片层石墨的$(001)_{Gf}$基面与坯锭的*xy*平面差异较大，是导致其界面换热系数明显低于大尺寸片层石墨G_f/Al复合材料的主要原因。

由以上结果可知，本工作所制备的不同尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料的热导率与文献报道的液相法制备的相同体积分数的材料基本相同。大尺寸片层石墨 G_f/Al 复合材料中计算得到的材料界面换热系数略低于理论值，当片层石墨尺寸减小到 150 μm 时，界面换热系数明显减小，说明材料的热导率仍有提高的余地。对于 G_f/Al 复合材料来说，除了片层石墨的尺寸、含量、材料的致密度以外，控制片层石墨的形状、分布和内部缺陷，也对提高复合材料的热导率至关重要。

4 结论

(1) 采用粉末冶金法制备出致密的不同尺寸片层石墨 50%G_f/Al 复合材料，材料的密度接近理论值。片层石墨的$(001)_{Gf}$ 基面基本平行于坯锭的 *xy* 平面，片层石墨与铝合金基体结合紧密，界面处无裂纹、孔洞等缺陷。

(2) 随着片层石墨尺寸增加，复合材料的强度逐渐降低。150 μm 片层石墨复合材料的弯曲强度最高，可达 82 MPa；片层石墨尺寸为 500 μm 时，弯曲强度降到 39 MPa。片层石墨尺寸越大，越容易在断口中观察到片层石墨剥离的现象。

(3) 随着片层石墨尺寸的增加，复合材料的热导率逐渐增加。500 μm 片层石墨 G_f/Al 复合材料热导率可达 604 W/(m·K)，与尺寸为 150 μm 片层石墨 G_f/Al 相比，提高 63%。500 和 300 μm 片层石墨 G_f/Al 的界面换热系数略低于理论值，而 150 μm 片层石墨复合材料的界面换热系数明显低于理论值。除了片层石墨的尺寸，其形状、分布和内部缺陷等对复合材料的热导率也有较大的影响。

参考文献

[1] Sidhu S S, Kumar S, Batish A. Metal Matrix Composites for Thermal Management: A Review [J]. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 2016, 41(2): 132

[2] Mathias J D, Geffroy P M, Silvain J F. Architectural optimization for microelectronic packaging [J]. Appl. Therm. Eng., 2009, 29: 2391

[3] Rawal S. Metal-matrix composites for space applications [J]. JOM., 2001, 53(4): 14

[4] Xia Y, Song Y Q, Cui S, et al. Progress in thermal management materials [J]. Mater. Rev., 2008, 22 (01): 4
(夏 杨，宋月清，崔 舜等. 热管理材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2008, 22 (01): 4)

[5] Xue C, Yu J K. Enhanced thermal transfer and bending strength of SiC/Al composite with controlled interfacial reaction [J]. Mater Des., 2014, 53:74

[6] Liu X Y, Wang W G, Wang D, et al. Effect of nanometer TiC coated diamond on the strength and thermal conductivity of diamond/Al composites [J]. Mater. Chem. Phys., 2016, 182: 256

[7] Yoshida K, Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. Microelectron. Reliab., 2004, 44: 303

[8] Fu H, Huang Y, Wu H et al. Synthesis by Vacuum Infiltration, Microstructure, and Thermo-Physical Properties of Graphite-Aluminum Composite [J]. Adv. Eng. Mater., 2016, 18: 1609

[9] Shao XZ, Sum WC, Jin ZX, et al. Modeling the in-plane thermal conductivity of a graphite/polymer composite sheet with a very high content of natural flake graphite [J]. Carbon. 2012, 50: 5052

[10] Li W, Liu Y, Wu G. Preparation of graphite flakes/Al with preferred orientation and high thermal conductivity by squeeze casting [J]. Carbon. 2015, 95: 545

[11] Kurita H, Miyazaki T, Kawasaki A, et al. Interfacial microstructure of graphite flake reinforced aluminum matrix composites fabricated via hot pressing [J]. Composites., 2015, 73A: 125

[12] Prieto R, Molina J M, Narciso J, et al. Thermal conductivity of graphite flakes-SiC particles/metal composites [J]. Composites ., 2011, 42A: 1970

[13] Yang Y, Huang Y, Wu H, et al. Interfacial characteristic, thermal conductivity, and modeling of graphite flakes/Si/Al composites fabricated by vacuum gas pressure infiltration [J]. J. Mater. Res., 2016, 31: 1723

[14] Prieto R, Molina J M, Narciso J, et al. Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications [J]. Scr. Mater., 2008, 59: 11

[15] Chen J K, Huang I S. Thermal properties of aluminum-graphite composites by powder metallurgy [J]. Composites., 2013, 44B: 698

[16] Wang D, Xiao B L, Wang Q Z, et al. Friction stir welding of SiCp/2009Al composite plate [J]. Mater. Des., 2013, 47: 243

[17] Huang Y, Ouyang Q B, Guo Q, et al. Graphite film/aluminum laminate composites with ultrahigh thermal conductivity for thermal management applications [J]. Mater. Des., 2016, 90: 508

[18] Zhou C, Huang W, Chen Z, et al. In-plane thermal enhancement behaviors of Al matrix composites with oriented graphite flake alignment [J]. Composites., 2015, 70B: 256

[19] Wang D, Xiao B L, Wang Q Z, et al. Evolution of the Microstructure and Strength in the Nugget Zone of Friction Stir Welded SiCp/Al-Cu-Mg Composite [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2014, 30(1): 54

[20] Xue C, Bai H, Tao P F, et al. Thermal conductivity and mechanical properties of flake graphite/Al composite with a SiC nano-layer on graphite surface [J]. Mater. Des., 2016, 108: 250

[21] Nan C W, Birringer R, Clarke D R, et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance [J]. J. Appl. Phys., 1997, 81: 6692

[22] Aerospace structural metals database <https://cindasdata.com/Applications/ASMD/? subactionreload%3Amcode& mname=2124& mcode=3221>

[23] Molina J M, Louis E. Anisotropy in thermal conductivity of graphite flakes-SiCp/matrix composites: Implications in heat sinking design for thermal management applications [J]. Mater. ChaFract., 2015, 109: 107

[24] Shenogin S, Gengler J, Roy A, et al. Molecular dynamics studies of thermal boundary resistance at carbon-metal interfaces [J]. Scr. Mater., 2013, 69: 100

[25] Chu K, Jia C, Liang X, et al. Modeling the thermal conductivity of diamond reinforced aluminium matrix composites with inhomogeneous interfacial conductance [J]. Mater. Des., 2009, 30: 4311

[26] Zhou C, Ji G, Chen Z, et al. Fabrication, interface characterization and modeling of oriented graphite flakes/Si/Al composites for thermal management applications [J]. Mater. Des., 2014, 63: 719